

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1011 U.S. PTO  
10/015675  
12/17/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年12月25日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-392593

出 願 人  
Applicant(s):

日産化学工業株式会社

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103523

【書類名】 特許願

【整理番号】 4177000

【提出日】 平成12年12月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 17/00

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1    日産化学工業株式会社  
                                社中央研究所内

    【氏名】 太田 勇夫

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5    日産化学工業株式会社  
                                富山工場内

    【氏名】 谷本 健二

【特許出願人】

    【識別番号】 000003986

    【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

    【代表者】 藤本 修一郎

    【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005212

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書    1

    【物件名】 図面    1

    【物件名】 要約書    1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ランタンを含有する酸化セリウムゾルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記第 1 工程及び第 2 工程：

第 1 工程：水性媒体中でセリウム（III）塩とランタン（III）塩を  $\text{La} / (\text{Ce} + \text{La})$  重量比に換算して 0.001～0.5 の割合で混合した水溶液と、アルカリ性物質を  $(\text{OH}^-) / (\text{Ce}^{3+} + \text{La}^{3+})$  のモル比として 3～30 の割合で反応させて水酸化セリウム（III）と水酸化ランタン（III）が均一に混合された懸濁液を生成する工程、及び、

第 2 工程：得られた懸濁液に 10～95℃の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込む工程を経由して得られ、0.005～1  $\mu\text{m}$  の粒子径を有し、且つ  $\text{La} / (\text{Ce} + \text{La})$  重量比に換算して 0.001～0.5 の割合でランタン化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルの製造方法。

【請求項 2】 第 1 工程が大気開放下で行われる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 第 1 工程が不活性ガス雰囲気下で行われる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 セリウム（III）塩が硝酸セリウム（III）、硝酸セリウム（III）アンモニウム、硫酸セリウム（III）、硫酸セリウム（III）アンモニウム、塩化セリウム（III）、炭酸セリウム（III）、酢酸セリウム（III）、蔞酸セリウム（III）又はこれらの混合物である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】 ランタン（III）塩が硝酸ランタン（III）、塩化ランタン（III）、酢酸ランタン（III）、蔞酸ランタン（III）又はこれらの混合物である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】 アルカリ性物質が、アルカリ金属水酸化物、有機塩基またはこれらの混合物である請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本願発明は、ランタン化合物を含み酸化セリウムが主成分である粒子を媒体に分散したゾルの製造方法に関するものである。ランタンを成分として含み酸化セリウムを主成分とする粒子は、研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に利用することができる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

特開昭 5 6 - 1 3 1 6 8 6 号公報には、セリウム塩と塩基性溶液と陰イオンが不溶性希土類酸化物を形成できる塩の溶液を同時に混合し、得られた沈殿物を濾別し、100～600℃で乾燥し、600～1200℃で焼成し、粉碎したランタンを含有する酸化セリウム粉末が開示されている。

【 0 0 0 3 】

特開平 1 0 - 9 5 6 1 4 号公報には、不活性ガス雰囲気下に水性媒体中にセリウム(III)塩とアルカリ性物質を3～30の $(OH^-) / (Ce^{3+})$ のモル比で反応させて水酸化セリウム(III)の懸濁液を生成した後、直ちに該懸濁液を大気圧下、10～95℃の温度で酸素又は酸素を酸素を含有するガスを吹き込み0.005～5 $\mu m$ の粒子径を有する結晶性酸化セリウム粒子の製造方法が開示されている。

【 0 0 0 4 】

特公昭 6 3 - 2 7 3 8 9 号公報には、酸化第二セリウム40～99.5重量%とランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる他の希土類元素の無色の酸化物の少なくとも一種0.5～60重量%とを含有する研磨組成物が開示されている。

【 0 0 0 5 】

特公昭 6 0 - 3 5 3 9 3 号公報には、 $Ln_{2-X}Ce_XSi_2O_7$  (但しXは0以上2未満の数を示す。)相当するセリウム系研磨組成物が開示されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

乾燥と焼成と粉碎を行いランタンを含有する酸化第二セリウム粉末を製造する方法では、粉碎により微粒子化しているため粒子径が不揃いであり、またサブミクロンまでしか微粒子化できない。

#### 【0007】

そこで、水溶液中で核生成及び結晶成長を行い、ランタンを成分として含み酸化セリウムを主成分とする粒子の製造を行い、粒子径が均一でしかもサブミクロン以下の微粒子を製造する方法を試み本発明に至った。

#### 【0008】

#### 【課題を解決するための手段】

本願発明は第1観点として、下記第1工程及び第2工程：

第1工程：水性媒体中でセリウム(III)塩とランタン(III)塩をLa / (Ce + La)重量比に換算して0.001～0.5の割合で混合した水溶液と、アルカリ性物質を(OH<sup>-</sup>) / (Ce<sup>3+</sup> + La<sup>3+</sup>)のモル比として3～30の割合で反応させて水酸化セリウム(III)と水酸化ランタン(III)が均一に混合された懸濁液を生成する工程、及び、

第2工程：得られた懸濁液に10～95℃の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込む工程を経由して得られ、0.005～1μmの粒子径を有し、且つLa / (Ce + La)重量比に換算して0.001～0.5の割合でランタン化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルの製造方法、

第2観点として、第1工程が大気開放下で行われる第1観点到記載の製造方法

第3観点として、第1工程が不活性ガス雰囲気下で行われる第1観点到記載の製造方法、

第4観点として、セリウム(III)塩が硝酸セリウム(III)、硝酸セリウム(III)アンモニウム、硫酸セリウム(III)、硫酸セリウム(III)アンモニウム、塩化セリウム(III)、炭酸セリウム(III)、酢酸セリウム(III)、蔞酸セリウム(III)又はこれらの混合物である第1観点到第3観点的いずれか一つに記載の製造方法、

第5観点として、ランタン(III)塩が硝酸ランタン(III)、塩化ランタン(III)、酢酸ランタン(III)、蔞酸ランタン(III)又はこれらの混合物である第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の製造方法、及び

第6観点として、アルカリ性物質が、アルカリ金属水酸化物、有機塩基またはこれらの混合物である第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の製造方法である。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本願発明で得られるゾルは酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したものである。この酸化セリウムを主成分とする粒子は上記第1工程及び第2工程を経由して得られ、(i)  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有すること、及び(ii)  $\text{La} / (\text{Ce} + \text{La})$ 重量比に換算して $0.001 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.15$ の割合でランタン化合物を成分に含有することを特徴に備えている。

#### 【0010】

本願発明の酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルは、第1工程及び第2工程を経由して得られる。

#### 【0011】

第1工程は、大気開放下で行われる方法と、不活性ガス雰囲気下で行われる方法がある。

#### 【0012】

第1工程が大気開放下で行われる方法では、懸濁液中の水酸化セリウム(III)と水酸化ランタン(III)は第1工程中乃至それに続く第2工程で直ちに、酸素含有ガスにより酸化される為に、懸濁液中に多数の核が発生し得られる粒子の粒子径分布が広がる。第1工程は $0 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度で、10分～3時間で行われる。第2工程は $10 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度で、1～20時間で行われる。また第1工程及び第2工程は共に常圧下で行われる。

#### 【0013】

一方、第1工程が不活性ガス中で行われる方法では、懸濁液中の水酸化セリウ

ム (III) と水酸化ランタン (III) は酸化されずに水酸化物の状態で第 2 工程が行われるために、得られる粒子の粒子分布は狭い。第 1 工程は 0 ～ 9 5 ℃ の温度で、1 0 分 ～ 3 時間で行われる。第 1 工程が終了後、直ちに第 2 工程が行われる。第 2 工程は 1 0 ～ 9 5 ℃ の温度で、1 ～ 2 0 時間で行われる。また第 1 工程及び第 2 工程は共に常圧下で行われる。

## 【 0 0 1 4 】

第 1 工程で使用されるセリウム (III) 塩としては、硝酸セリウム (III)、硝酸セリウム (III) アンモニウム、硫酸セリウム (III)、硫酸セリウム (III) アンモニウム、塩化セリウム (III)、炭酸セリウム (III)、酢酸セリウム (II I)、蔞酸セリウム (III) またはこれらの混合物などの水溶性の 3 価のセリウム塩が挙げられる。

## 【 0 0 1 5 】

またランタン (III) 塩としては、硝酸ランタン (III)、塩化ランタン (III)、炭酸ランタン (III)、酢酸ランタン (III)、蔞酸ランタン (III) またはこれらの混合物などの水溶性の 3 価のランタン塩が挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられるが、特に窒素ガスが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

アルカリ性物質は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはアンモニア、アミン、水酸化四級アンモニウム等の有機塩基が挙げられ、特に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、これらを単独または混合物として使用することができる。

## 【 0 0 1 8 】

第 2 工程において、酸素を含有する気体は空気、酸素、酸素などの酸化性ガスと窒素などの不活性ガスとの混合ガスなどが挙げられるが、空気が経済性、取扱い面から好ましい。これらガスの吹き込みは、反応容器にガス導入管を取り付け、ガス導入管の先端のノズルを反応液中に浸けてガスが導入される。

## 【 0 0 1 9 】

上記の製造方法によって得られた酸化セリウムを主成分とする粒子は、反応装置よりスラリーとして取り出し、限外濾過法またはフィルタプレス洗浄法などにより水溶性の不純物を除去することができる。

#### 【 0 0 2 0 】

本願発明によって得られるランタンを成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ粒子径が  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲にある。また  $\text{La} / (\text{Ce} + \text{La})$  重量比に換算して、例えば  $0.001 \sim 0.15$  の粒子を  $110^\circ\text{C}$  で乾燥して、X線回折装置により回折パターンを測定したところ、回折角度  $2\theta = 28.6^\circ$ 、 $47.5^\circ$  及び  $56.4^\circ$  に主ピークを有し、ASTMカード34-394に記載の立方晶系の結晶性の高い酸化セリウム粒子であることが分かった。

#### 【 0 0 2 1 】

またこのランタンを成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子のガス吸着法 (BET法) による比表面積値は、 $2 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  である。

#### 【 0 0 2 2 】

本願発明のランタンを含有する酸化セリウムで、ランタンを含有する好ましい量は  $\text{La} / (\text{Ce} + \text{La})$  重量比で  $0.001 \sim 0.5$  であり、より好ましくは  $0.005 \sim 0.3$ 、最も好ましくは  $0.005 \sim 0.15$  である。

#### 【 0 0 2 3 】

この重量比が  $0.001$  より少ない場合は、ランタン化合物含有の効果がなく、また  $0.5$  より多くなると酸化セリウム粒子の結晶性が悪くなる。

#### 【 0 0 2 4 】

本願発明で得られる粒子中に含まれるその他の希土類元素としては、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム等があげられるが、ランタン化合物含有の効果を阻害するものではない。

#### 【 0 0 2 5 】

本願発明で得られる粒子中に含まれる成分のランタンは、酸化ランタンや水酸化ランタン等の形態で含有され、酸化セリウムと共に粒子を形成するが、一部は酸素原子を挟んでセリウム原子とランタン原子の化学結合を生じていると考えら



れる。

【 0 0 2 6 】

本願発明によって得られたランタン化合物を成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子は、水媒体、水溶性有機溶媒または水と水溶性有機溶媒の混合溶媒に再分散させる事によりゾルとして研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等にすることができる。

【 0 0 2 7 】

本願発明によって得られたランタン化合物を成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子を媒体に分散したゾルは、長時間放置すると粒子の一部が沈降するが、攪拌により容易に再分散することができ元の状態に戻るため、常温に保存して1年以上安定である。

【 0 0 2 8 】

【実施例】

実施例 1

2 L のガラス製反応槽に  $\text{NH}_3 / (\text{Ce}^{3+} + \text{La}^{3+}) = 8$  (モル比) に相当する 25 % のアンモニア水溶液 253 g を仕込み、液温を 30 °C に保ちながらのガラス製のノズルより 0.5 L / 分の窒素ガスの吹き込みを開始した。1 L のガラス製容器に  $\text{CeO}_2$  に換算した濃度が 11.5 重量% で純度が 99.9 % の硝酸セリウム (III) 水溶液 693 g と、 $\text{La}_2\text{O}_3$  に換算した濃度が 14.0 重量% の純度が 99.99 % 以上の硝酸ランタン (III) 水溶液 28.5 g を混合した。この混合水溶液は、ランタンを  $\text{La} / (\text{Ce} + \text{La})$  に換算した重量比で 0.05 の割合に含有する。混合水溶液を攪拌しながら 30 分かけて徐々に、2 L のガラス製反応槽に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を 80 °C まで昇温させた後、ガラス製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから 0.5 L / 分の空気に切り替えセリウム (III) がセリウム (IV) にする酸化反応を開始した。7 時間で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、白色の微粒子を有する pH 7.9、電気伝導度 148 mS / cm の反応液が得られた。

【 0 0 2 9 】

反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分 24.5 重量%、pH 5.2、電気伝

導度  $43 \mu\text{S}/\text{cm}$  の白色スラリー  $310 \text{ g}$  が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ  $50 \sim 100 \text{ nm}$  の粒子であった。この粒子の収率は、ほぼ  $100\%$  であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、回折角度  $2\theta = 28.6^\circ$ 、 $47.5^\circ$  及び  $56.4^\circ$  に主ピークを有し、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。この粒子は、ランタンを  $\text{La}/(\text{Ce} + \text{La})$  に換算した重量比で  $0.05$  の割合で含有していた。また窒素吸着法による比表面積は、 $23.3 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

## 【0030】

この洗浄した粒子に硝酸を  $\text{CeO}_2$  に対する割合で  $0.12$  重量% 添加し、更に純水で固形分  $10$  重量% に調整し、 $\text{pH} 4.5$ 、電気伝導度  $139 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、粘度  $1.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  のゾルが得られた。

## 【0031】

## 実施例 2

$2 \text{ L}$  のガラス製反応槽に  $\text{NH}_3 / (\text{Ce}^{3+} + \text{La}^{3+}) = 8$  (モル比) に相当する  $25\%$  のアンモニア水溶液  $253 \text{ g}$  を仕込み、液温を  $30^\circ\text{C}$  に保ちながらのガラス製のノズルより  $0.5 \text{ L}/\text{分}$  の窒素ガスの吹き込みを開始した。 $1 \text{ L}$  のガラス製容器に  $\text{CeO}_2$  に換算した濃度が  $11.5$  重量% で純度が  $99.9\%$  の硝酸セリウム (III) 水溶液  $693 \text{ g}$  と、 $\text{La}_2\text{O}_3$  に換算した濃度が  $14.0$  重量% の純度が  $99.99\%$  以上の硝酸ランタン (III) 水溶液  $56.8 \text{ g}$  を混合した。この混合水溶液は、ランタンを  $\text{La}/(\text{Ce} + \text{La})$  に換算した重量比で  $0.1$  の割合に含有する。この混合水溶液を攪拌しながら  $30$  分かけて徐々に、 $2 \text{ L}$  のガラス製反応槽に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を  $80^\circ\text{C}$  まで昇温させた後、ガラス製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから  $0.5 \text{ L}/\text{分}$  の空気に切り替えセリウム (III) がセリウム (IV) にする酸化反応を開始した。 $7$  時間で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、白色の微粒子を有する  $\text{pH} 8.4$ 、電気伝導度  $150 \text{ mS}/\text{cm}$  の反応液が得られた。

## 【0032】

反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分  $26.0$  重量%、 $\text{pH} 6.4$ 、電気伝

導度  $122 \mu\text{S}/\text{cm}$  の白色スラリー  $290 \text{ g}$  が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ  $50 \sim 150 \text{ nm}$  の粒子であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。この粒子は、ランタンを  $\text{La}/(\text{Ce} + \text{La})$  に換算した重量比で  $0.1$  の割合で含有していた。また窒素吸着法による比表面積は、 $24.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

## 【0033】

この洗浄した粒子に硝酸を  $\text{CeO}_2$  に対する割合で  $0.12$  重量% 添加し、更に純水で固形分  $10$  重量% に調整し、 $\text{pH} 5.4$ 、電気伝導度  $215 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、粘度  $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{S}$  のゾルが得られた。

## 【0034】

## 比較例 1

$500 \text{ L}$  のグラスライニング製反応槽に純水  $44.3 \text{ kg}$  と  $\text{NH}_3/\text{Ce}^{3+} = 6$  (モル比) に相当する  $25\%$  のアンモニア水溶液  $94.8 \text{ kg}$  を仕込み、液温を  $30^\circ\text{C}$  に保ちながらのガラス製のノズルより  $3 \text{ Nm}^3/\text{時間}$  の窒素ガスを吹き込み、 $\text{CeO}_2$  に換算した濃度が  $7.84$  重量% の純度が  $99.9\%$  の硝酸セリウム (III) 水溶液  $508.0 \text{ kg}$  を攪拌しながら  $30$  分かけて徐々に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を  $75^\circ\text{C}$  まで昇温させた後、樹脂製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから  $4 \text{ Nm}^3/\text{時間}$  の空気に切り替えセリウム (III) がセリウム (IV) にする酸化反応を開始した。5 時間で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、白色の微粒子を有する  $\text{pH} 9.4$ 、電気伝導度  $119 \text{ mS}/\text{cm}$  の反応液が得られた。

## 【0035】

反応液をロータリーフィルタープレス (コトブキ技研製) で洗浄を行い、固形分  $19.3 \text{ kg}$ 、 $\text{pH} 9.1$ 、電気伝導度  $81 \mu\text{S}/\text{cm}$  の白色スラリー  $173 \text{ kg}$  が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ  $40 \sim 100 \text{ nm}$  の粒子であった。この粒子の収率は、ほぼ  $100\%$  であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。

## 【 0 0 3 6 】

この洗浄した粒子に硝酸を  $\text{CeO}_2$  に対する割合で 0.12 重量% 添加し、更に純水で固形分 10 重量% に調整し、 $\text{pH}$  3.9、電気伝導度  $113 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、粘度  $1.4 \text{ mPa} \cdot \text{S}$  のゾルが得られた。

## 【 0 0 3 7 】

## 比較例 2

2 L のガラス製反応槽に  $\text{NH}_3 / \text{La}^{3+} = 8$  (モル比) に相当する 25% のアンモニア水溶液 253 g を仕込み、液温を  $30^\circ\text{C}$  に保ちながらのガラス製のノズルより  $0.5 \text{ L}/\text{分}$  の窒素ガスの吹き込みを開始した。1 L のガラス製容器に  $\text{La}_2\text{O}_3$  に換算した濃度が 14.0 重量% の純度が 99.99% 以上の硝酸ランタン (III) 水溶液 568 g を溶かし、攪拌しながら 30 分かけて徐々に、2 L のガラス製反応槽に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を  $80^\circ\text{C}$  まで昇温させた後、ガラス製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから  $0.5 \text{ L}/\text{分}$  の空気に切り替え、7 時間で空気を吹き込んだ。反応液を室温に戻し、白色の微粒子を有する  $\text{pH}$  8.4、電気伝導度  $150 \text{ mS}/\text{cm}$  の反応液が得られた。

## 【 0 0 3 8 】

反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分 20.0 重量%、 $\text{pH}$  8.5、電気伝導度  $150 \mu\text{S}/\text{cm}$  の白色スラリー 380 g が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ数  $\mu\text{m}$  の針状粒子であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 36-1481 に記載の水酸化ランタンの特性ピークと一致した。

## 【 0 0 3 9 】

図 1 は得られた粒子において、 $\text{La}/(\text{Ce} + \text{La})$  に換算した重量比が、0 (比較例 1 で製造した酸化セリウムのみ粒子)、0.05 (実施例 1 で製造された粒子)、1 (比較例 2 で製造された水酸化ランタンのみ粒子) の場合の粒子の粉末 X 線回折のチャートを示す。重量比で 0 の場合と、0.05 の場合はそれら粒子は結晶性が高く、両者のピーク位置に大きな変化がない。また水酸化ランタンにおいては結晶性が低い。

## 【 0 0 4 0 】

図 2 は四角印、三角印、丸印、及び菱形印の順に  $La / (Ce + La)$  に換算した重量比が、0、0.01、0.05、0.10 と変化している粒子をそれぞれ水に分散して得られた 4 種類のゾルのゼーター電位を測定しプロットしたものである。重量比が 0 の場合に比べて、重量比が 0.01、0.05 及び 0.10 の場合は共に表面電位が変化している。即ち、重量比 0 の場合と重量比 0.01 の場合を境に表面電位が変化していると考えられる。

## 【 0 0 4 1 】

図 3 は実施例 1 で得られた粒子の透過型電子顕微鏡写真である。図 4 は実施例 2 で得られた粒子の透過型電子顕微鏡写真である。図 5 は比較例 1 で得られた粒子の透過型電子顕微鏡写真である。図 6 は比較例 2 で得られた粒子の透過型電子顕微鏡写真である。実施例 1 と実施例 2 で得られた粒子は、比較例 1 で得られた酸化セリウムのみからなる粒子と形状が似ている。一方、比較例 2 で得られた水酸化ランタンは針状粒子である。

## 【 0 0 4 2 】

実施例 1 及び実施例 2 で得られたランタン化合物を成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子は、これらの結果からランタン成分は粒子の表面に存在することが推測される。

## 【 0 0 4 3 】

実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 で得られたゾルを研磨剤として用いる為に研磨試験を行った。

## 【 0 0 4 4 】

研磨機（商品名：ラップマスター 18、ラップマスター社製）、  
 研磨布：ポリウレタン含浸の不織布ポリテックス DG（ロデール・ニッタ社製）  
 被研磨物：石英ガラス（ $\phi 95.5\text{ mm}$ ）、  
 回転数：40 rpm、  
 研磨圧力：80 g/cm<sup>2</sup>、  
 研磨時間：10 分間で行った。

## 【 0 0 4 5 】

実施例 1 で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が  $2.0 \mu\text{m}/\text{時間}$  であり、研磨面は良好であった。

## 【 0 0 4 6 】

実施例 2 で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が  $3.7 \mu\text{m}/\text{時間}$  であり、研磨面は良好であった。

## 【 0 0 4 7 】

比較例 1 で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が  $0.8 \mu\text{m}/\text{時間}$  であり、研磨面は実施例 1 及び実施例 2 で使用したゾルの方が良好であった。

## 【 0 0 4 8 】

## 【発明の効果】

本願発明は水性媒体中にセリウム (III) 塩とランタン (III) 塩を  $\text{La}/(\text{Ce} + \text{La})$  重量比に換算して  $0.001 \sim 0.5$  の割合で混合した水溶液と、アルカリ性物質を  $(\text{OH}^-)/(\text{Ce}^{3+} + \text{La}^{3+})$  のモル比として  $3 \sim 30$  の割合で反応させて水酸化セリウム (III) と水酸化ランタン (III) が均一に混合された懸濁液を生成した後、直ちに該懸濁液を大気圧下、 $10 \sim 95^\circ\text{C}$  の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことを特徴とするものである。

## 【 0 0 4 9 】

セリウム (III) 塩とランタン (III) 塩を混合しアルカリを添加して得られる懸濁液が生じる第 1 工程を、大気開放化で行うか、不活性ガス雰囲気下で行うかによって、最終的に得られるランタン化合物を成分として含み酸化セリウムを主成分とする粒子の粒子径分布が異なる。大気開放化で行われる方法では粒子径分布が広くなり、不活性ガス雰囲気下で行われる方法では粒子径分布が狭くなる。

## 【 0 0 5 0 】

本願発明により得られたランタン化合物を成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子は、研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に利用されているが、これらの利用分野のうち、研磨剤、紫外線吸収材料としての使用に優れている。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

図 1 は実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で得られた粒子の粉末 X 線回折のチャートを示す。

【図 2】

$L a / (C e + L a)$  に換算した重量比が、0、0.01、0.05、0.10 と変化させた粒子をそれぞれ水に分散して得られた 4 種類のゾルについて、ゼータ電位を測定したチャートである。

【図 3】

実施例 1 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す。倍率は 20 万倍である。

【図 4】

実施例 2 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す。倍率は 20 万倍である。

【図 5】

比較例 1 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。倍率は 20 万倍である。

【図 6】

比較例 2 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。倍率は 2 万倍である。

【符号の説明】

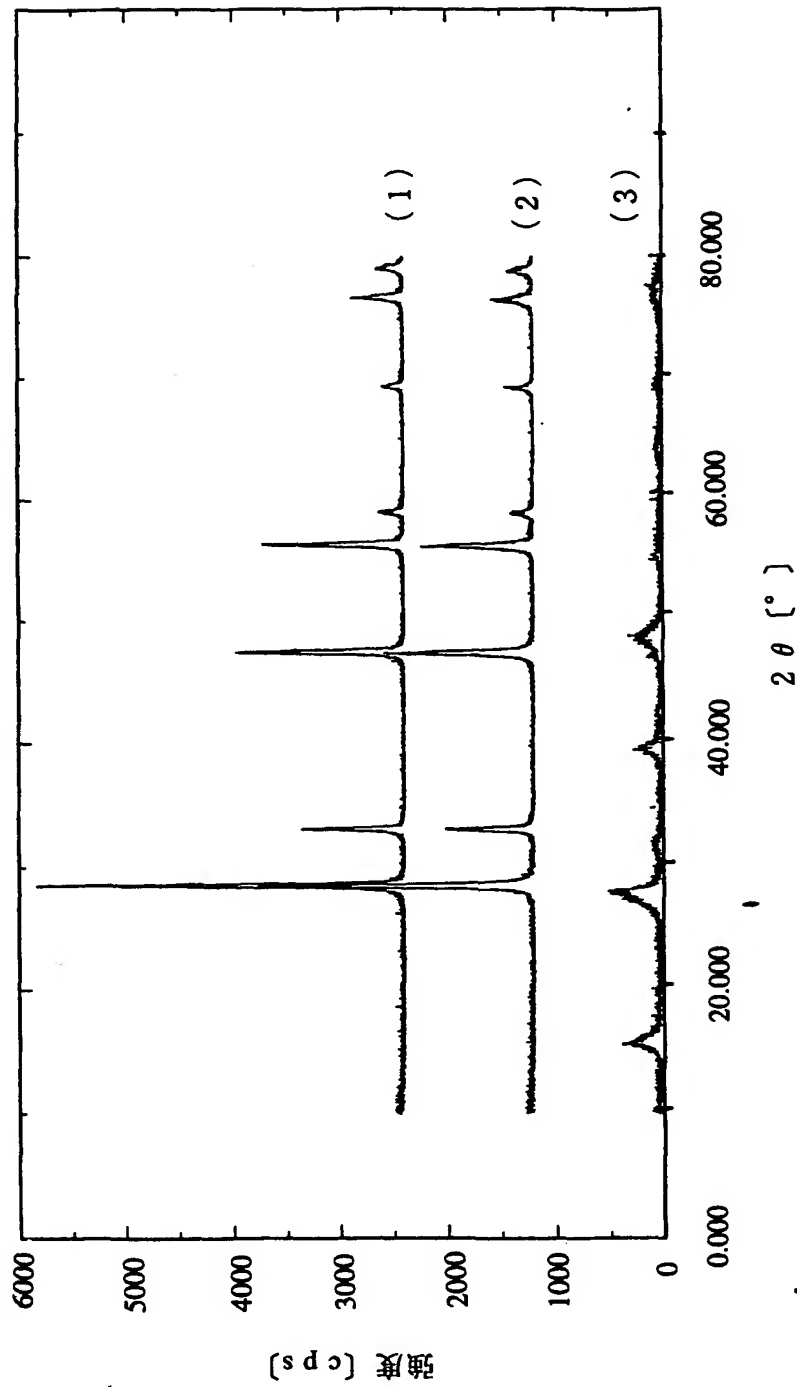
(1) は比較例 1 で得られた  $L a / (C e + L a)$  に換算した重量比でランタン化合物の含有量が 0 となる粒子（即ち、酸化セリウム粒子）の粉末 X 線回折のパターンを示す。

(2) は実施例 1 で得られた  $L a / (C e + L a)$  に換算した重量比でランタン化合物の含有量が 0.05 である酸化セリウムを主成分とする粒子の粉末 X 線回折のパターンを示す。

(3) は比較例 2 で得られた  $L a / (C e + L a)$  に換算した重量比でランタン化合物の含有量が 1 である粒子（即ち、ここでは水酸化ランタン粒子）の粉末 X 線回折のパターンを示す。

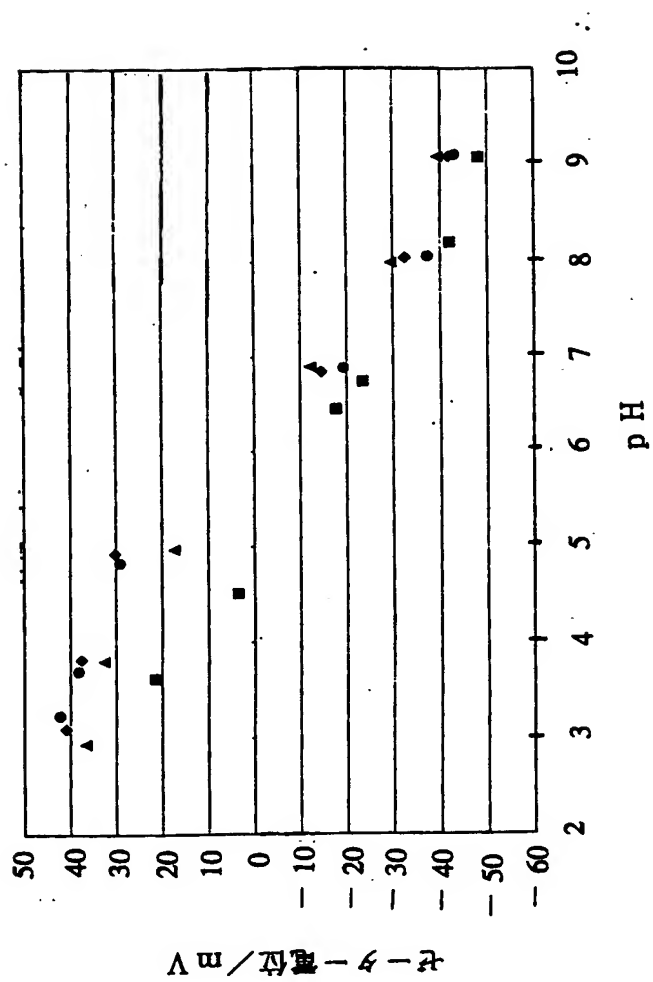
【書類名】 図面

【図 1】





【図 2】

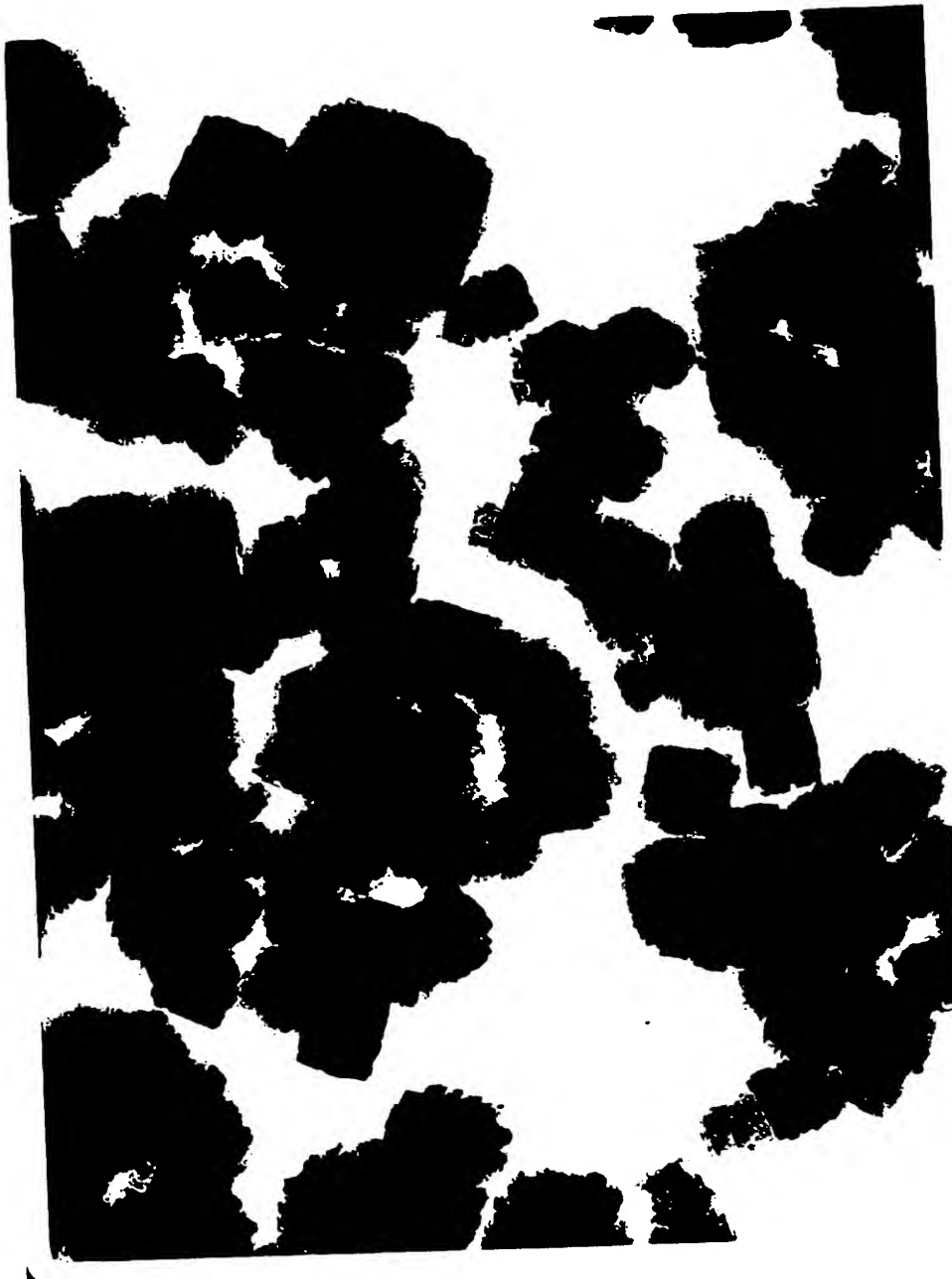


【図 3】



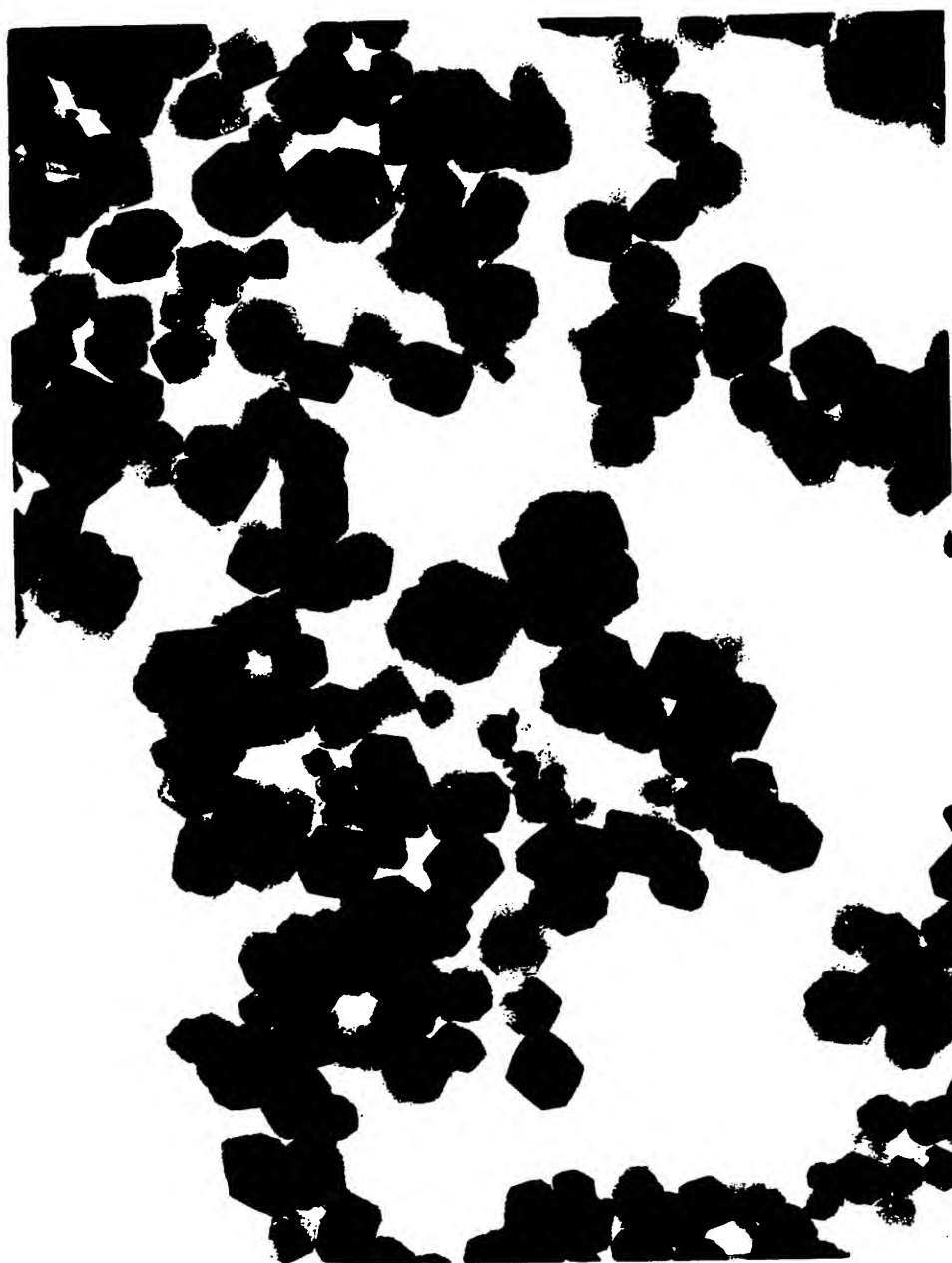
1 0 0 n m

【図4】



100 nm

【図 5】



1 0 0 n m

【図6】



1  $\mu$  m

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ランタン化合物を含み酸化セリウムが主成分である粒子を媒体に分散したゾルの製造方法に関するものである。これら粒子は、研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に利用することができる。

【解決手段】 セリウム（III）塩とランタン（III）塩を混合した水溶液と、アルカリ性物質を反応させて水酸化セリウム（III）と水酸化ランタン（III）が均一に混合された懸濁液を生成する工程、及び得られた懸濁液に酸素又は酸素を含有するガスを吹き込む工程を経由して得られ、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有し、且つ  $\text{La} / (\text{Ce} + \text{La})$  重量比に換算して  $0.001 \sim 0.5$  の割合でランタン化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルの製造方法である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

氏 名 日産化学工業株式会社